

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

21.10.03

RECEIVED

04 DEC 2003

WIPO RECEIVED PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月22日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-307159
[ST. 10/C]: [JP2002-307159]

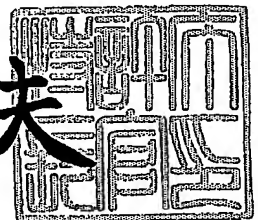
出 願 人
Applicant(s): ユニチカ株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月20日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



Best Available Copy

出証番号 出証特2003-3095982

【書類名】 特許願

【整理番号】 02P00109

【提出日】 平成14年10月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/00

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市宇治樋ノ尻3-1-3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内

【氏名】 長柄 佳孝

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市宇治樋ノ尻3-1-3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内

【氏名】 梶丸 弘

【発明者】

【住所又は居所】 京都府宇治市宇治樋ノ尻3-1-3 ユニチカ株式会社宇治プラスチック工場内

【氏名】 白澤 大輔

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区久太郎町4-1-3 ユニチカ株式会社大阪本社内

【氏名】 國領 佐知子

【特許出願人】

【識別番号】 000004503

【氏名又は名称】 ユニチカ株式会社

【代表者】 平井 雅英

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 037604

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

| | | |
|-----------|-----|---|
| 【物件名】 | 明細書 | 1 |
| 【物件名】 | 図面 | 1 |
| 【物件名】 | 要約書 | 1 |
| 【プルーフの要否】 | 要 | |

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリエステル樹脂水性分散体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸価が 2 mg KOH/g 以上、 8 mg KOH/g 未満であるポリエステル樹脂 (A) と塩基性化合物 (B) が含有された水性分散体であって、界面活性剤を実質的に含有せず、前記ポリエステル樹脂の体積平均粒径が 300 nm 以下であることを特徴とするポリエステル樹脂水性分散体。

【請求項2】 ポリエステル樹脂 (A) の有機溶剤溶液を塩基性化合物 (B) とともに水に分散させて、転相乳化により水性分散体を製造する方法であって、転相乳化する際に、塩基性化合物の使用量を下記式 (1) を満たす範囲とすることを特徴とする請求項1記載のポリエステル樹脂水性分散体の製造方法。

$$-1.375 \times C + 11.5 \leq D \leq -5 \times C + 50 \quad (1)$$

〔ただし、式 (1) 中、C はポリエステル樹脂 (A) の酸価 (mg KOH/g)、D は塩基性化合物 (B) の、ポリエステル樹脂 (A) のカルボキシル基の総モル量に対する当量比を示す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、貯蔵安定性に優れ、各種基材に塗布され密着性、耐熱水性、耐溶剤性に優れる樹脂被膜を形成することができるポリエステル樹脂水性分散体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

ポリエステル樹脂は、被膜形成用樹脂として、被膜の加工性、有機溶剤に対する耐性 (耐溶剤性)、耐候性、各種基材への密着性等に優れることから、塗料、インキ、接着剤、コーティング剤等の分野におけるバインダー成分として大量に使用されている。

特に近年、環境保護、省資源、消防法等による危険物規制、職場環境改善の立場から有機溶剤の使用が制限される傾向にあり、上記の用途に使用できるポリエ

ステル樹脂系バインダーとして、ポリエステル樹脂を水性媒体に微分散させたポリエステル樹脂水分散体の開発が盛んに行われている。

【0003】

例えば、特許文献1～3には、酸価が大きく、比較的低分子量のポリエステル樹脂を水性媒体中に分散させたポリエステル樹脂水分散体が提案され、かかる水分散体を用いると加工性、耐水性、耐溶剤性等の性能に優れた被膜を形成できることが記載されている。しかしながら、これらの文献に記載されたポリエステル樹脂水分散体は、いずれもポリエステル樹脂のカルボキシル基を有機アミン等の塩基性化合物で中和することにより水性媒体中に分散された、いわゆる、自己乳化型のポリエステル樹脂水分散体であり、ポリエステル樹脂を水性媒体中へ安定に分散させるためには、8mg KOH/g以上の酸価に対応するカルボキシル基を含有する必要があるためにポリエステル樹脂の分子量が制限されていた。

【0004】

また、特許文献4には、特定の化学構造を有するモノマーを共重合成分とするポリエステル樹脂を水性媒体中に分散させたポリエステル樹脂水性分散体が提案されており、分子量が小さくても耐水性能に優れた被膜が形成されることが記載されているが、数平均分子量が低く、加工性が非常に悪いものであった。

【0005】

【特許文献1】

特開平9-296100号公報

【特許文献2】

特開2000-26709号公報

【特許文献3】

特開2000-313793号公報

【特許文献4】

特許第3162477号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

このような状況下、本発明の課題は、貯蔵安定性に優れ、基材への密着性、耐

熱水性、耐溶剤性に優れる樹脂被膜を形成できる低酸価のポリエステル樹脂を用いたポリエステル樹脂水性分散体およびその製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究した結果、転相乳化の際に塩基性化合物を特定量添加することで、低酸価のポリエステル樹脂を水性媒体中に安定に分散でき、このようにして得られた水性分散体から形成される樹脂被膜が良好な被膜性能を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明の要旨は、

第一に、酸価が 2 mg KOH/g 以上 8 mg KOH/g 未満であるポリエステル樹脂と塩基性化合物が含有された水性分散体であって、界面活性剤を実質的に含有せず、前記ポリエステル樹脂の体積平均粒径が 300 nm 以下であることを特徴とするポリエステル樹脂水性分散体であり、

第二に、ポリエステル樹脂 (A) の有機溶剤溶液を塩基性化合物 (B) とともに水に分散させて、転相乳化により水性分散体を製造する方法であって、転相乳化する際に、塩基性化合物の使用量を下記式 (1) を満たす範囲とすることを特徴とする請求項 1 記載のポリエステル樹脂水性分散体の製造方法である。

$$-1.375 \times C + 11.5 \leq D \leq -5 \times C + 50 \quad (1)$$

〔ただし、式 (1) 中、C は、ポリエステル樹脂 (A) の酸価 (mg KOH/g)、D は、塩基性化合物 (B) の、ポリエステル樹脂 (A) のカルボキシル基の総モル量に対する当量比を示す。〕

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のポリエステル樹脂水性分散体 (以下、水性分散体とする) は、(A) 酸価が 2 mg KOH/g 以上、 8 mg KOH/g 未満であるポリエステル樹脂および、(B) 塩基性化合物を含むポリエステル樹脂水性分散体であって、該水性分散体の体積平均粒子径が 300 nm 以下であることを特徴とするポリエステル

樹脂水性分散体である。

【0010】

まず、(A) のポリエステル樹脂について説明する。

本発明において、ポリエステル樹脂の酸価は 2 mg KOH/g 以上、 8 mg KOH/g 未満とする必要がある、 $2 \sim 6 \text{ mg KOH/g}$ とすることがより好ましく、 $2 \sim 4 \text{ mg KOH/g}$ がさらに好ましい。酸価が 8 mg KOH/g 未満であることによって、より高分子量のポリエステル樹脂の水性分散体を得ることができ、被膜とした場合の密着性や耐熱水性が向上する。また、酸価が 2 mg KOH/g 未満であると、水性化が困難になる傾向があり、また、できたとしても体積平均粒径が大きくなり、貯蔵安定性が悪くなるので好ましくない。

【0011】

また、ポリエステル樹脂の数平均分子量は 4,000 以上とすることが好ましく、8,000 以上であることがより好ましく、12,000 以上であることがさらに好ましく、15,000 以上であることが最も好ましい。数平均分子量が 4,000 未満では、樹脂被膜の加工性が不足する傾向にある。

また、ポリエステル樹脂には樹脂被膜の耐水性を損なわない範囲で水酸基が含まれていてもよく、 30 mg KOH/g 以下であることが好ましく、 20 mg KOH/g 以下であることがより好ましい。

【0012】

なお、ポリエステル樹脂の分子量分布の分散度は、特に限定されないが、8 以下が好ましく、5 以下がより好ましい。ここで、分子量分布の分散度とは、重量平均分子量を数平均分子量で除した値のことである。

【0013】

また、ポリエステル樹脂のガラス転移温度（以下、 T_g とする）も、特に限定されないが、 $-50 \sim 120^\circ\text{C}$ が好ましく、 $0 \sim 80^\circ\text{C}$ がさらに好ましい。

【0014】

ポリエステル樹脂を構成する酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、

ドデカン二酸、アイコサン二酸、水添ダイマー酸等の飽和脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、ダイマー酸等の不飽和脂肪族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、2, 5-ノルボルネンジカルボン酸、テトラヒドロフタル酸の脂環族ジカルボン等を例示できる。これらは無水物であってもよい。

【0015】

上記した多塩基酸成分の中でも、芳香族ジカルボン酸が好ましく、中でもテレフタル酸とイソフタル酸が好ましい。ポリエステル樹脂の酸成分に占める芳香族ジカルボン酸の割合としては、50モル%以上が好ましく、70モル%以上がより好ましい。芳香族ジカルボン酸の割合を増すことにより、加水分解され難い芳香族エステル結合が増すため、水性分散体より形成される被膜（以下、樹脂被膜と記す）の硬度、耐熱水性、耐溶剤性が向上し、また、水性分散体の貯蔵安定性が向上する。

【0016】

また、3官能以上の酸、例えばトリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、トリメシン酸、エチレングリコールビス（アンヒドロトリメリテート）、グリセロールトリス（アンヒドロトリメリテート）、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸等が含まれていてもよい。このとき、樹脂被膜の加工性を良好に保つ点において、ポリエステル樹脂の酸成分に占める3官能以上の酸の割合としては、5モル%以下の範囲にとどめることが好ましい。

【0017】

ポリエステル樹脂を構成する多価アルコール成分としては、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-エチル-2-ブチルプロパンジオール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、ジエチレングリコール、トリエ

チレングリコール、ジプロピレングリコール等が挙げられる。

【0018】

また、2, 2-ビス (4-ヒドロキシエトキシフェニル) プロパンのようなビスフェノール類のエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等も使用することができる。

【0019】

上記した多価アルコール成分の中でも、エチレングリコール又はネオペンチルグリコールが好ましく、ポリエステル樹脂の多価アルコール成分に占めるエチレングリコールとネオペンチルグリコールの合計の割合としては、50モル%以上が好ましく、60モル%以上がより好ましく、70モル%以上が特に好ましい。エチレングリコール及びネオペンチルグリコールは工業的に多量に生産されているので安価であり、しかも樹脂被膜の諸性能にバランスがとれ、エチレングリコールは特に樹脂被膜の耐薬品性を向上させ、ネオペンチルグリコールは特に樹脂被膜の耐候性を向上させるという長所を有するので、ポリエステル樹脂の多価アルコール成分として好ましい。

【0020】

また、3官能以上の多価アルコール、例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が含まれていてもよい。このとき、樹脂被膜の加工性を良好に保つ点において、ポリエステル樹脂のアルコール成分に占める3官能以上の多価アルコールの割合としては、5モル%以下の範囲にとどめることが好ましい。

【0021】

また、ポリエステル樹脂には、モノカルボン酸、モノアルコール、ヒドロキシカルボン酸が共重合されていてもよく、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸、シクロヘキサン酸、4-ヒドロキシフェニルスチアリン酸、ステアリルアルコール、2-フェノキシエタノール、ε-カプロラクトン、乳酸、β-ヒドロキシ酪酸、p-ヒドロキシ安息香酸等を用いることがで

きる。

【0022】

ポリエステル樹脂は上記の多塩基酸成分の1種類以上と多価アルコール成分の1種類以上とを公知の方法により重縮合させることにより製造することができ、例えば、全モノマー成分及び／又はその低重合体を不活性雰囲気下で180～250℃、2.5～10時間程度反応させてエステル化反応を行い、引き続いてエステル交換反応触媒の存在下、130Pa以下の減圧下に220～280℃の温度で所望の分子量に達するまで重縮合反応を進めてポリエステル樹脂を得る方法等を挙げることができる。

【0023】

また、ポリエステル樹脂に所望の酸価や水酸基価を付与する場合には、上記の重縮合反応に引き続き、多塩基酸成分や多価アルコール成分をさらに添加し、不活性雰囲気下、解重合を行う方法等を挙げることができる。

【0024】

また、解重合した際に樹脂中に泡が発生し、払出しの際、泡のためにペレット化できない場合があるが、このような場合は、解重合後、系内を再減圧し脱泡すればよい。再減圧を行なう際の減圧度は67000Pa以下が好ましく、10000Paがより好ましい。減圧度が67000Paよりも高いと再減圧しても脱泡するのに要する時間が長くなるので好ましくない。

【0025】

本発明の水性分散体におけるポリエステル樹脂の含有率は5～50質量%であることが好ましく、10～40質量%であることがより好ましい。ポリエステル樹脂の含有率が50質量%を超えると水性分散体の粘度が非常に高くなり、実質的に樹脂被膜の成形が困難になってしまう場合があり、その含有率が5質量%未満では、実用的ではない。

【0026】

次に(B)の塩基性化合物について説明する。

本発明の水性分散体には、塩基性化合物が含まれていることが必要である。塩基性化合物によって、ポリエステル樹脂のカルボキシル基が中和され、生成した

カルボキシルアニオン間の静電的反発力によって微粒子間の凝集が防がれ、水性分散体に安定性が付与される。

【0027】

塩基性化合物としては、樹脂被膜形成時に揮散しやすい点から、沸点が250℃以下、好ましくは160℃以下の有機アミン、あるいはアンモニアが好ましい。好ましく用いられる有機アミンの具体例としては、トリエチルアミン、N，N－ジエチルエタノールアミン、N，N－ジメチルエタノールアミン、アミノエタノールアミン、N－メチル－N，N－ジエタノールアミン、イソプロピルアミン、イミノビスプロピルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、3－エトキシプロピルアミン、3－ジエチルアミノプロピルアミン、sec－ブチルアミン、プロピルアミン、メチルアミノプロピルアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、メチルイミノビスプロピルアミン、3－メトキシプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モルホリン、N－メチルモルホリン、N－エチルモルホリン等が挙げられ、中でも、トリエチルアミン、N，N－ジメチルエタノールアミンを使用することが好ましい。

【0028】

次に、水性分散体の体積平均粒径について説明する。

水性分散体の体積平均粒径は300nm以下であることが必要であり、200nm以下が好ましく、150nm以下がより好ましい。体積平均粒径が300nmよりも大きいと、得られる水性分散体中のポリエステルがすぐに沈降し、貯蔵安定性が得られないので好ましくない。このような水性分散体の体積平均粒子径の範囲は、以下に示す製造方法をとることで達成することができる。

【0029】

次に、本発明の水性分散体を製造する方法について詳細に説明する。

本発明の水性分散体の製造は、実質的に、溶解工程、分散工程の2工程よりなり、さらに、必要に応じて、脱溶剤工程が付け加えられる。溶解工程は、ポリエステル樹脂を有機溶剤に溶解させる工程であり、分散工程は、有機溶剤に溶解したポリエステル樹脂溶液を塩基性化合物とともに水に分散させる工程である。脱溶剤工程は、得られた水性分散体から、ポリエステル樹脂の溶解工程で用いた有

機溶剤の一部またはすべてを系外に除去する工程である。

【0030】

以下、各工程について説明する。

まず、溶解工程では、ポリエステル樹脂を、10～70質量%程度の濃度となるように有機溶剤に溶解させる。ポリエステル樹脂を溶解させる装置としては、液体を投入できる槽を備え、適度な攪拌ができるものであればよい。また、ポリエステル樹脂が溶解しにくい場合には、加熱してもよい。

【0031】

有機溶剤としては、公知の有機溶剤が挙げられ、例えば、ケトン系有機溶剤、芳香族系炭化水素系有機溶剤、エーテル系有機溶剤、含ハロゲン系有機溶剤、アルコール系有機溶剤、エステル系有機溶剤、グリコール系有機溶剤等が挙げられる。かかるケトン系有機溶剤としては、メチルエチルケトン（2-ブタノン）（以後MEKと記す）、アセトン、ジエチルケトン（3-ペンタノン）、メチルプロピルケトン（2-ペンタノン）、メチルイソブチルケトン（4-メチル-2-ペンタノン）（以後MIBKと記す）、2-ヘキサノン、5-メチル-2-ヘキサノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどが例示できる。芳香族系炭化水素系有機溶剤としては、トルエン、キシレン、ベンゼン等、エーテル系有機溶剤としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン、含ハロゲン系有機溶剤としては、四塩化炭素、トリクロロメタン、ジクロロメタン等、アルコール系有機溶剤としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、sec-ブタノール、tert-ブタノール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、sec-アミルアルコール、tert-アミルアルコール、1-エチル-1-プロパノール、2-メチル-1-ブタノール、n-ヘキサノール、シクロヘキサノール等、エステル系有機溶剤としては、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸-sec-ブチル、酢酸-3-メトキシブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等、グリコール系有機溶剤としては、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエ

ーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等を例示することができる。また、さらには、3-メトキシ-3-メチルブタノール、3-メトキシブタノール、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジアセトンアルコール、アセト酢酸エチル等の有機溶剤が挙げられる。

【0032】

これらの有機溶剤としては、上記したものを単独あるいは2種以上を組み合わせ使用することができるが、本発明の水性分散体を得るためには、ポリエステル樹脂を3質量%以上溶解することができるように有機溶剤の選択を行うことが必要であり、5質量%以上溶解することができる有機溶剤がより好ましく、10質量%以上溶解することができる有機溶剤がよりさらに好ましく、30質量%以上溶解することができる有機溶剤が最も好ましい。このような有機溶剤としては、アセトン、MEK、MIBK、ジオキサン、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン単独や、アセトン／エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、MEK／エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、MIBK／エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、ジオキサン／エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、テトラヒドロフラン／エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液、シクロヘキサノン／エチレングリコールモノブチルエーテル混合溶液等が好適に使用できる。混合溶液を用いる場合には、任意の混合比の混合溶液を作成しておき、その混合溶液にポリエステル樹脂を溶解させるか、あるいは、よりポリエステルに対して溶解力がある有機溶剤で、ポリエステルのあらかじめ溶解しておき、後述する分散工程前に規定量の別の有機溶剤を加えてもよい。

【0033】

次に、分散工程について説明する。

分散工程では、溶解工程で得られたポリエステル樹脂溶液を水および塩基性化合物と混合して分散を行う。本発明においては、塩基性化合物を、ポリエステル樹脂を含有した溶液に加えておき、これに水を徐々に投入して分散を行うことが必要であり、このような方法を用いることで、得られる水性分散体の粒子径を 300 nm 以下にすることができ、貯蔵安定性が良好になる。

【0034】

本発明の製造法における塩基性化合物の使用量は、ポリエステル樹脂 (A) のカルボキシル基の総モル量に対する当量比で規定される。ポリエステル樹脂 (A) の酸価を $C \text{ mg KOH/g}$ とし、塩基性化合物 (B) の、ポリエステル樹脂のカルボキシル基総モル量に対する当量比を D とした場合、下記式 (1) の範囲で使用する必要があるであり、好ましくは下記式 (2) の範囲、より好ましくは下記式 (3) の範囲である。

【0035】

$$-1.375 \times C + 11.5 \leq D \leq -5 \times C + 50 \quad (1)$$

$$-1.75 \times C + 15 \leq D \leq -4.25 \times C + 42 \quad (2)$$

$$-2 \times C + 18 \leq D \leq -3.5 \times C + 34 \quad (3)$$

【0036】

図 1 は、上記式 (1) ~ (3) で示される分散工程におけるポリエステル樹脂の酸価と、必要な塩基性化合物の、ポリエステル樹脂のカルボキシル基の総モル量に対する当量比の関係を図示したものである。図から、低酸価のポリエステル樹脂を分散させる時の塩基性化合物は、ポリエステル樹脂のカルボキシル基が中和される量よりも、はるかに多い量が必要である。特にポリエステル樹脂の酸価が 2 mg KOH/g 程度に小さくなると、その傾向は顕著に大きくなる。逆に、酸価が 8 mg KOH/g 程度となると、その傾向は小さくなり、ポリエステルのカルボキシル基が中和される当量の半分 (0.5 倍当量) 以上、好ましくは、2 倍当量以上の塩基性化合物量で分散が可能になる。

【0037】

D が $(-1.375 \times C + 11.5)$ よりも小さいと、分散工程において、ポ

リエステルのカルボキシル基が中和されて生成したカルボキシルアニオン間の電気反発力の効果が不十分になり、ポリエステルが凝集し析出する等の問題が生じる。また、ポリエステル水性分散体が生成したとしても粒子径が300nm以上となり、貯蔵安定性が悪くなり好ましくない。一方、Dが $(-5 \times C + 50)$ を超える場合には、塩基性化合物の臭いで作業環境が非常に悪くなるばかりか、後述する脱溶剤工程を含む場合には、ポリエステル樹脂が凝集して脱溶剤ができなくなるので好ましくない。なお、分散工程後に、脱溶剤工程行なうと、水性分散体における最終的な塩基性化合物の含有率が1質量%未満となることもある。

【0038】

また、分散工程を行う際の温度は、40℃以下であることが好ましく、30℃以下がより好ましく、15℃以下がさらに好ましい。温度が40℃以上であると、得られる水性分散体の粒子径が大きくなり、貯蔵安定性が悪くなるので、好ましくない。

【0039】

分散工程を行う装置としては、液体を投入できる槽を備え、適度な攪拌ができるものであればよい。そのような装置としては、固/液攪拌装置や乳化機（例えばホモミキサー）として広く当業者に知られている装置があげられる。なお、ホモミキサーなど煎断の大きい乳化機を用いる際には、内温が40℃以下になるように冷却しながら用いることが好ましい。

【0040】

なお、分散工程は常圧、減圧、加圧下いずれの条件で行ってもよい。

【0041】

また、本発明の水性分散体における有機溶剤の含有率は、特に限定されないが、好ましくは30質量%以下であり、15質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましく、1質量%以下が特に好ましく、0.5質量%以下が最も好ましい。有機溶剤の含有率が30質量%を超えると、被コーティング材の種類によっては、水性分散体が含有する有機溶剤によって被コーティング材がダメージを受ける場合があり好ましくない。

【0042】

なお、有機溶剤の含有率を減少させるためには、脱溶剤工程を設けて、分散工程により得られた水性分散体に含まれる有機溶剤を、減圧または常圧下で蒸留して、有機溶剤の一部またはすべてを系外に除去してもよい。塩基性物質が、ポリエステル樹脂のカルボキシル基の総モル量に対して2倍当量以上含まれており、さらに2時間以上かけて常圧で脱溶剤するような場合には、系内の樹脂が融着し、脱溶剤ができなくなる傾向があるので、そのような場合には、内温が70℃以下、好ましくは内温が60℃以下、さらに好ましくは内温が50℃以下になるように調節しながら、減圧で脱溶剤することが好ましい。脱溶剤工程を行う装置としては、液体を投入できる槽を備え、適度な攪拌ができるものであればよい。

【0043】

前記したような製法により、ポリエステル樹脂水性媒体中の体積平均粒子径が300nm以下に分散され、外観上、水性分散体中に沈殿、相分離あるいは皮張りといった、固形分濃度が局部的に他の部分と相違する部分が見いだされない均一な状態で得られる。

【0044】

また、水性分散体の製造にあたっては、異物等を除去する目的で、工程中に濾過工程を設けてもよい。このような場合には、例えば、300メッシュ程度のステンレス製フィルター（線径0.035mm、平織）を設置し、加圧濾過（空気圧0.2MPa）を行えばよい。

【0045】

次に、本発明の水性分散体の使用方法について説明する。

本発明の水性分散体は、被膜形成能に優れているので、公知の成膜方法、例えばディッピング法、はけ塗り法、スプレーコート法、カーテンフローコート法等により各種基材表面に均一にコーティングし、必要に応じて室温付近でセッティングした後、乾燥及び焼き付けのための加熱処理に供することにより、均一な樹脂被膜を各種基材表面に密着させて形成することができる。このときの加熱装置としては、通常の熱風循環型のオープンや赤外線ヒーター等を使用すればよい。また、加熱温度や加熱時間としては、被コーティング物である基材の種類等により適宜選択されるものであるが、経済性を考慮した場合、加熱温度としては、6

0～250℃が好ましく、70～230℃がより好ましく、80～200℃が特に好ましく、加熱時間としては、1秒～30分間が好ましく、5秒～20分がより好ましく、10秒～10分が特に好ましい。

【0046】

また、本発明の水性分散体を用いて形成される樹脂被膜の厚さは、その目的や用途によって適宜選択されるものであるが、0.01～40 μ mが好ましく、0.1～30 μ mがより好ましく、0.5～20 μ mが特に好ましい。

【0047】

また、本発明の水性分散体には、必要に応じて硬化剤、各種添加剤、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック等の顔料、染料、他の水性ポリエステル樹脂、水性ウレタン樹脂、水性オレフィン樹脂、水性アクリル樹脂等の水性樹脂等を配合することができる。

【0048】

硬化剤としては、ポリエステル樹脂が有する官能基、例えばカルボキシル基やその無水物および水酸基と反応性を有する硬化剤であれば特に限定されるものではなく、例えば尿素樹脂やメラミン樹脂やベンゾグアナミン樹脂等のアミノ樹脂、多官能エポキシ化合物、多官能イソシアネート化合物及びその各種ブロックイソシアネート化合物、多官能アジリジン化合物、カルボジイミド基含有化合物、オキサゾリン基含有重合体、フェノール樹脂等が挙げられ、これらのうちの1種類を使用しても2種類以上を併用してもよい。

また、添加剤としてはハジキ防止剤、レベリング剤、消泡剤、ワキ防止剤、レオロジーコントロール剤、顔料分散剤、紫外線吸収剤、滑剤等が挙げられる。

なお、上記した硬化剤、各種添加剤、顔料、染料、水性樹脂等は、ポリエステル樹脂の溶解時や分散時にあらかじめ添加していてもよい。

【0049】

【実施例】

以下に実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【0050】

(1) ポリエステル樹脂の構成

^1H -NMR分析(バリアン社製, 300MHz)より求めた。また、 ^1H -NMRスペクトル上に帰属・定量可能なピークが認められない構成モノマーを含む樹脂については、封管中 230°C で3時間メタノール分解を行った後に、ガスクロマトグラム分析に供し、定量分析を行った。

(2) ポリエステル樹脂の酸価

ポリエステル樹脂 0.5g を 50ml の水/ジオキサン $=1/9$ (体積比)に溶解し、クレゾールレッドを指示薬として KOH で滴定を行い、中和に消費された KOH の mg 数をポリエステル樹脂 1g あたりに換算した値を酸価として求めた。

【0051】

(3) ポリエステル樹脂の水酸基価

ポリエステル樹脂 3g を精秤し、無水酢酸 0.6ml 及びピリジン 50ml とを加え、室温下で48時間攪拌して反応させ、続いて、蒸留水 5ml を添加して、更に6時間、室温下で攪拌を継続することにより、上記反応に使われなかった分の無水酢酸も全て酢酸に変えた。この液にジオキサン 50ml を加えて、クレゾールレッド・チモールブルーを指示薬として KOH で滴定を行い、中和に消費された KOH の量(W_1)と、最初に仕込んだ量の無水酢酸がポリエステル樹脂と反応せずに全て酢酸になった場合に中和に必要なとされる KOH の量(計算値: W_0)とから、その差(W_0-W_1)を KOH の mg 数で求め、これをポリエステル樹脂の g 数で割った値を水酸基価とした。

(4) ポリエステル樹脂の数平均分子量

数平均分子量は、GPC分析(島津製作所製の送液ユニットLC-10ADvp型及び紫外-可視分光光度計SPD-6AV型を使用、検出波長: 254nm 、溶媒:テトラヒドロフラン、ポリスチレン換算)により求めた。

【0052】

(5) ポリエステル樹脂のガラス転移温度

ポリエステル樹脂 10mg をサンプルとし、DSC(示差走査熱量測定)装置(パーキンエルマー社製 DSC7)を用いて昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定

を行い、得られた昇温曲線中のガラス転移に由来する2つの折曲点温度の中間値を求め、これをガラス転移温度 (T_g) とした。

(6) 水性分散体の固形分濃度

水性分散体を適量秤量し、これを150℃で残存物(固形分)の質量が恒量に達するまで加熱することにより、水性分散体の固形分濃度を求めた。なお、実施例3および実施例6は200℃で、比較例4は105℃で測定を行なった。

【0053】

(7) 水性分散体中の有機溶剤の含有率

島津製作所社製、ガスクロマトグラフGC-8A [FID検出器使用、キャリアーガス:窒素、カラム充填物質(ジエールサイエンス社製):PEG-HT(5%)-UNIPORT HP(60/80メッシュ)、カラムサイズ:直径3mm×3m、試料投入温度(インジェクション温度):150℃、カラム温度:60℃、内部標準物質:n-ブタノール]を用い、水性分散体を水で希釈したものを直接装置内に投入して、有機溶剤の含有率を求めた。検出限界は0.01質量%であった。

(8) 水性分散体の体積平均粒径

水性分散体を0.1質量%になるように水で希釈し、日機装製、MICROT RACK UPA(モデル9340-UPA)で体積平均粒子径を測定した。

【0054】

(9) 水性分散体の貯蔵安定性

50mlのガラス製サンプル瓶に、水性分散体を30ml入れ、25℃で60日保存した後の外観変化を目視にて観察した。

(10) 樹脂被膜の厚さ

厚み計(ユニオンツール社製、MICROFINE Σ)を用いて、基材の厚みを予め測定しておき、水性分散体を用いて基材上に樹脂被膜を形成した後、この樹脂被膜を有する基材の厚みを同様の方法で測定し、その差を樹脂被膜の厚さとした。

(11) 樹脂被膜の密着性

卓上型コーティング装置(安田精機製、フィルムアプリーケータNo. 542-

AB型、バーコータ装着)を用いて、基材上に水性水分散体をコーティングし、130℃に設定されたオープン中で1分間加熱することにより、基材上に厚み約1μmの樹脂被膜を形成させ、次いで、この樹脂被膜上にJIS Z1522に規定された粘着テープ(幅18mm)の端部を残して貼りつけ、その上から消しゴムでこすって十分に接着させた後に、粘着テープの端部をフィルムに対して直角としてから瞬間的に引き剥がした。この引き剥がした粘着テープ面を表面赤外分光装置(パーキンエルマー社製SYSTEM2000、Ge60°50×20×2mmプリズムを使用)で分析することにより、粘着テープ面に樹脂被膜が付着しているか否かを調べ、下記の基準によって樹脂被膜の基材に対する密着性を評価した。尚、基材としては、二軸延伸PETフィルム(ユニチカ株式会社製、厚さ12μm)を使用した。

○:粘着テープ面に樹脂被膜に由来するピークが認められない。

×:粘着テープ面に樹脂被膜に由来するピークが認められる。

(12) 樹脂被膜の耐熱水性

卓上型コーティング装置を用いて、上記の二軸延伸PETフィルム上に水性分散体をコーティングし、130℃に設定されたオープン中で1分間加熱することにより、厚み約1μmの樹脂被膜を形成させた後、この樹脂被膜が形成されたPETフィルムを、沸騰水に部分的に浸漬させ、2時間後に静かに引き上げ、風乾させた後、樹脂被膜の外観を目視にて観察し、下記の基準により評価した。

○:外観変化が全く認められない。

×:部分的に白化や溶解が見られる。

【0055】

(13) 樹脂被膜の耐溶剤性

卓上型コーティング装置を用いて、上記の二軸延伸PETフィルム上に水性分散体をコーティングし、130℃に設定されたオープン中で1分間加熱することにより、厚み約1μmの樹脂被膜を形成させた後、この樹脂被膜が形成されたPETフィルムを、室温下でエタノールに部分的に浸漬させ、10分後に静かに引き上げ、風乾させた後、樹脂被膜の外観を目視にて観察し、下記の基準により評価した。

○: 外観変化が全く認められない。

×: 部分的に白化や溶解が見られる。

【0056】

また、実施例及び比較例で用いたポリエステル樹脂は、下記のようにして得られた。

[ポリエステル樹脂P-1]

テレフタル酸 2492 g (15.0 モル)、イソフタル酸 415 g (2.5 モル)、セバシン酸 1516 g (7.5 モル)、エチレングリコール 1210 g (19.5 モル)、ネオペンチルグリコール 1484 g (14.3 モル) からなる混合物をオートクレーブ中で、250℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、触媒として酢酸亜鉛 3.3 g を添加し、系の温度を 270℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて 1.5 時間後に 13 Pa とした。この条件下でさらに4時間重縮合反応を続け、系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、265℃になったところで無水トリメリット酸 29 g (0.15 モル) を添加し、265℃で2時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にしておいてシート状に樹脂を払い出し、室温で放冷後、シート状のポリエステル樹脂 P-1 を得た。

【0057】

[ポリエステル樹脂P-2]

テレフタル酸 2077 g (12.5 モル)、イソフタル酸 2077 g (12.5 モル)、ポリテトラヒドロフラン 1000 が 1125 g (1.1 モル)、ネオペンチルグリコール 1510 g (14.5 モル)、エチレングリコール 1358 g (21.9 モル) からなる混合物をオートクレーブ中で、240℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、触媒としてテトラ-*n*-ブチルチタネート 12.8 g を添加し、系の温度を 255℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて 1.5 時間後に 13 Pa とした。この条件下でさらに6時間重縮合反応を続け、系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、250℃になったところで無水トリメリット酸 31 g (0.16 モル) を添加し、250℃で2時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にしておいてシート状に樹

脂を払い出し、室温で放冷後、シート状のポリエステル樹脂P-2を得た。

【0058】

[ポリエステル樹脂P-3]

テレフタル酸1246 g (7.5モル)、イソフタル酸1246 g (7.5モル)、エチレングリコール1195 g (19.3モル)、ネオペンチルグリコール1510 g (14.5モル)、アジピン酸1461 g (10.0モル)からなる混合物をオートクレーブ中で、240℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、触媒として三酸化アンチモン2.9 gを添加し、系の温度を270℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13 Paとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、5時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、260℃になったところでトリメリット酸32 g (0.15モル)を添加し、260℃で2時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にしておいてシート状に樹脂を払い出し、室温で放冷後、シート状のポリエステル樹脂P-3を得た。

【0059】

[ポリエステル樹脂P-4]

テレフタル酸2492 g (15.0モル)、イソフタル酸415 g (2.5モル)、セバシン酸1516 g (7.5モル)、エチレングリコール1210 g (19.5モル)、ネオペンチルグリコール1458 g (14モル)からなる混合物をオートクレーブ中で、250℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、触媒として酢酸亜鉛3.3 gを添加し、系の温度を270℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13 Paとした。この条件下でさらに4時間重縮合反応を続けた後、系を窒素ガスで加圧状態にしておいてシート状に樹脂を払い出し、室温で放冷後、シート状のポリエステル樹脂P-4を得た。

【0060】

[ポリエステル樹脂P-5]

テレフタル酸2077 g (12.5モル)、イソフタル酸2077 g (12.5モル)、エチレングリコール1102 g (17.8モル)、ネオペンチルグリコール1666 g (16.0モル)からなる混合物をオートクレーブ中で、24

0℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、触媒として酢酸亜鉛3.3gを添加し、系の温度を265℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13Paとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、6時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、260℃になったところで無水トリメリット酸29g(0.15モル)を添加し、260℃で2時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、系の圧力を徐々に減じて0.5時間後に6700Paとし、0.5時間、脱泡反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にして、ストランド状に樹脂を払い出し、水冷後、カッティングして、ペレット状(直径約3mm、長さ約3mm)のポリエステル樹脂P-5を得た。

【0061】

[ポリエステル樹脂P-6]

テレフタル酸2907g(17.5モル)、イソフタル酸1246g(7.5モル)、エチレングリコール1133g(18.3モル)、ネオペンチルグリコール1614g(15.5モル)からなる混合物をオートクレーブ中で、260℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、触媒として三酸価アンチモン1.8gを添加し、系の温度を280℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13Paとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、6時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、250℃になったところでトリメリット酸53g(0.25モル)を添加し、250℃で2時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、系の圧力を徐々に減じて0.5時間後に6700Paとし、0.5時間、脱泡反応を行った。その後、系を窒素ガスで加圧状態にして、ストランド状に樹脂を払い出し、水冷後、カッティングして、ペレット状(直径約3mm、長さ約3mm)のポリエステル樹脂P-6を得た。

【0062】

[ポリエステル樹脂P-7]

テレフタル酸4153g(25.0モル)、エチレングリコール388g(6.2モル)、1,2-プロパンジオール2569g(33.8モル)からなる混合物をオートクレーブ中で、240℃で3時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、触媒としてテトラ-n-ブチルチタネートを5.1g添加し、240

℃を保ちながら、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13Paとした。この条件下でさらに4時間重縮合反応を続けた後、系を窒素ガスで加圧状態においてストランド状に樹脂を払い出し、水冷後、カッティングして、ペレット状（直径 約3mm、長さ 約3mm）のポリエステル樹脂P-7を得た。

【0063】

[ポリエステル樹脂P-8]

テレフタル酸2907g（17.5モル）、イソフタル酸1246g（7.5モル）、エチレングリコール1133g（18.3モル）、ネオペンチルグリコール1614g（15.5モル）からなる混合物をオートクレーブ中で、260℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、触媒として三酸価アンチモン1.8gを添加し、系の温度を280℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13Paとした。この条件下でさらに重縮合反応を続けた後、系を窒素ガスで加圧状態にして、ストランド状に樹脂を払い出し、水冷後、カッティングして、ペレット状（直径 約3mm、長さ 約3mm）のポリエステル樹脂P-8を得た。

【0064】

[ポリエステル樹脂P-9]

テレフタル酸2907g（17.5モル）、イソフタル酸1246g（7.5モル）、エチレングリコール1133g（18.3モル）、ネオペンチルグリコール1614g（15.5モル）からなる混合物をオートクレーブ中で、260℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、触媒として三酸価アンチモン1.8gを添加し、系の温度を280℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13Paとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、6時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、250℃になったところでトリメリット酸79g（0.38モル）を添加し、250℃で2時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、窒素ガスで加圧状態においてシート状に樹脂を払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1～6mmの分画を採取し、粒状のポリエステル樹脂P-9として得た。

【0065】

[ポリエステル樹脂P-10]

テレフタル酸2284 g (13.8モル)、イソフタル酸1246 g (7.5モル)、アジピン酸548 g (3.8モル)、エチレングリコール1226 g (19.8モル)、ネオペンチルグリコール1458 g (14.0モル) からなる混合物をオートクレーブ中で、260℃で4時間加熱してエステル化反応を行った。次いで、触媒として三酸化アンチモン1.8 gを添加し、系の温度を280℃に昇温し、系の圧力を徐々に減じて1.5時間後に13 Paとした。この条件下でさらに重縮合反応を続け、4時間後に系を窒素ガスで常圧にし、系の温度を下げ、270℃になったところでトリメリット酸289 g (1.38モル)を添加し、250℃で2時間攪拌して、解重合反応を行った。その後、窒素ガスで加圧状態にしておいてシート状に樹脂を払い出した。そしてこれを室温まで十分に冷却した後、クラッシャーで粉碎し、篩を用いて目開き1～6 mmの分画を採取し、粒状のポリエステル樹脂P-10として得た。

【0066】

上記で得られたポリエステル樹脂P-1～10の組成および特性を表1に示す。

【0067】

【表 1】

| ポリエステル樹脂(呼称) | | P-1 | P-2 | P-3 | P-4 | P-5 | P-6 | P-7 | P-8 | P-9 | P-10 |
|--------------------------|------|-----------|------------|-----------|-------|-----------|-----------|-------|-------|----------|----------|
| 解重合剤 ^{a)} (モル比) | | TMAA(0.6) | TMAA(0.65) | TMAA(0.6) | - | TMAA(0.6) | TMAA(1.0) | - | - | TMA(1.5) | TMA(5.5) |
| 酸成分 ^{a)} | TPA | 60 | 50 | 30 | 60 | 50 | 70 | 100 | 70 | 70 | 55 |
| | IPA | 10 | 50 | 30 | 10 | 50 | 30 | - | 30 | 30 | 30 |
| | SEA | 30 | - | - | 30 | - | - | - | - | - | - |
| | ADA | - | - | 40 | - | - | - | - | - | - | 15 |
| | TMA | - | - | 0.6 | - | - | 1 | - | - | 1.5 | 5.5 |
| (モル比) | | TMAA | 0.6 | 0.65 | - | 0.6 | - | - | - | - | - |
| アルコール成分 ^{a)} | 合計 | 100.6 | 100.65 | 100.6 | 100 | 100.6 | 101 | 100 | 100 | 101.5 | 105.5 |
| | EG | 50 | 46.5 | 50 | 50 | 50 | 45 | 20 | 45 | 45 | 50 |
| | PG | - | - | - | - | - | - | 80 | - | - | - |
| | NPG | 50 | 49 | 50 | 50 | 50 | 55 | - | 55 | 55 | 50 |
| | PTMG | - | 4.5 | - | - | - | - | - | - | - | - |
| (モル比) | | 合計 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 酸価 (mgKOH/g) | | 4.3 | 4.0 | 5.3 | 2.5 | 4.0 | 7.9 | 4.5 | 1.0 | 12.1 | 40.5 |
| 水酸基価 (mgKOH/g) | | 2.1 | 2.3 | 2.3 | 3.2 | 1.8 | 0.8 | 4.6 | 4.2 | 0.7 | 0.5 |
| 数平均分子量 | | 13000 | 12000 | 13000 | 21000 | 20000 | 9000 | 13000 | 16700 | 7000 | 3800 |
| ガラス転移温度 (°C) | | 9 | 18 | 3 | 9 | 65 | 66 | 83 | 66 | 68 | 40 |

a) TPA: テレフタル酸, IPA: イソフタル酸, SEA: セバシン酸, ADA: アジピン酸, TMA: トリメリット酸, TMAA: 無水トリメリット酸
EG: エチレングリコール, PG: 1, 2-プロパンジオール, NPG: ネオペンチルグリコール, PTMG: ポリテトラメチレングリコール1000

【0068】

実施例 1

【溶解工程】3 L のポリエチレン製容器にポリエステル樹脂 P-1 (酸価 4.3 mg KOH/g) を 500 g と MEK を 500 g 投入し、約 60℃ の温水で容器

を加熱しながら、攪拌機（東京理化株式会社製、MAZELA1000）を用いて攪拌することにより、完全にポリエステル樹脂をMEKに溶解させ、固形分濃度50質量%のポリエステル樹脂溶液を得た。

[分散工程]次いで、ジャケット付きガラス容器（内容量2L）に上記ポリエステル樹脂溶液500gを仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を約15℃に保ち、攪拌機（東京理化株式会社製、MAZELA1000）で攪拌した（回転速度 600rpm）。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてトリエチルアミン29.1g（0.29モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して15倍の当量比）を添加し、続いて100g/minの速度で約15℃の蒸留水470.9gを添加した。添加終了後の水性分散体の温度は約15℃であり、約15℃を保ちながら30分間攪拌して水性分散体を得た。

【0069】

実施例2

[溶解工程]3Lのポリエチレン製容器にポリエステル樹脂P-1を400gとMEKを600g投入し、約60℃の温水で容器を加熱しながら、攪拌機（東京理化株式会社製、MAZELA1000）を用いて攪拌することにより、完全にポリエステル樹脂をMEKに溶解させ、固形分濃度40質量%のポリエステル樹脂溶液を得た。

[分散工程]次いで、ジャケット付きガラス容器（内容量2L）に上記ポリエステル樹脂溶液500gを仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を約15℃に保ち、攪拌機（東京理化株式会社製、MAZELA1000）で攪拌した（回転速度 600rpm）。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてトリエチルアミン23.3g（0.23モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して15倍の当量比）を添加し、続いて100g/minの速度で約15℃の蒸留水476.7gを添加した。添加終了後の水性分散体の温度は約15℃であり、約15℃を保ちながら30分間攪拌して水性分散体を得た。

【0070】

実施例3

[溶解工程]3Lのポリエチレン製容器にポリエステル樹脂P-1を400gと

MEKを480 g投入し、約60℃の温水で容器を加熱しながら、攪拌機（東京理化学株式会社製、MAZELA1000）を用いて攪拌することにより、完全にポリエステル樹脂をMEKに溶解させ、続いて、エチレングリコールモノブチルエーテルを120 g添加して、10分ほど攪拌した後、固形分濃度40質量%ポリエステル樹脂、48質量%MEK、12質量%エチレングリコールモノブチルエーテルの溶液を得た。

【分散工程】次いで、ジャケット付きガラス容器（内容量2 L）に上記ポリエステル樹脂溶液500 gを仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を約15℃に保ち、攪拌機（東京理化学株式会社製、MAZELA1000）で攪拌した（回転速度 600 rpm）。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてトリエチルアミン23.3 g（0.23モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して15倍の当量比）を添加し、続いて100 g/minの速度で約15℃の蒸留水476.7 gを添加した。添加終了後の水性分散体の温度は約15℃であり、約15℃を保ちながら30分間攪拌して水性分散体を得た。

【0071】

実施例 4

【脱溶剤工程】実施例1の水性分散体を800 gと蒸留水115.4 gを2 Lフラスコ入れ、内温が50℃以下になるように調整しながら減圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約300 gになったところで終了し、室温まで冷却後、300メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、固形分濃度が30質量%になるように蒸留水を添加して、水性分散体を得た。

【0072】

実施例 5

【脱溶剤工程】実施例2の水性分散体を800 gと蒸留水52.3 gを2 Lフラスコ入れ、内温が50℃以下になるように調整しながら減圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約360 gになったところで終了し、室温まで冷却後、300メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、固形分濃度が30質量%になるように蒸留水を添加して、

水性分散体を得た。

【0073】

実施例 6

[脱溶剤工程]実施例 3 の水性分散体を 800 g と蒸留水 52.3 g を 2 L フラスコ入れ、内温が 50℃ 以下になるように調整しながら減圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約 360 g になったところで終了し、室温まで冷却後、300 メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、固形分濃度が 30 質量% になるように蒸留水を添加して、水性分散体を得た。

【0074】

実施例 7

塩基性化合物をジメチルアミノエタノールに変更し、これを 20.5 g (0.20 モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して 15 倍の当量比) 添加すること、および、分散工程で添加する蒸留水を 479.5 g に変更すること以外は、実施例 5 と同様の方法で水性分散体を得た。

【0075】

実施例 8

ポリエステル樹脂を P-2 (酸価 4.0 mg KOH/g) に変更すること、トリエチルアミンを 21.6 g (0.21 モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して 15 倍の当量比) 添加すること、および、分散工程で添加する蒸留水を 478.4 g に変更すること以外は、実施例 5 と同様の方法で水性分散体を得た。

【0076】

実施例 9

ポリエステル樹脂を P-3 (酸価 5.3 mg KOH/g) に変更すること、トリエチルアミンを 22.9 g (0.23 モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して 12 倍の当量比) 添加すること、および、分散工程で添加する蒸留水を 477.1 g に変更すること以外は、実施例 5 と同様の方法で水性分散体を得た。

【0077】

実施例 10

ポリエステル樹脂を P-4 (酸価 2.5 mg KOH/g) に変更すること、トリエチルアミンを 22.5 g (0.22 モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して 2.5 倍の当量比) 添加すること、および、分散工程で添加する蒸留水を 477.5 g に変更すること以外は、実施例 5 と同様の方法で水性分散体を得た。

【0078】

実施例 11

ポリエステル樹脂を P-5 (酸価 4.0 mg KOH/g) に変更すること、トリエチルアミンを 21.6 g (0.21 モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して 1.5 倍の当量比) 添加すること、および、分散工程で添加する蒸留水を 478.4 g に変更すること以外は、実施例 5 と同様の方法で水性分散体を得た。

【0079】

実施例 12

ポリエステル樹脂を P-6 (酸価 7.9 mg KOH/g) に変更すること、トリエチルアミンを 8.5 g (0.08 モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して 3 倍の当量比) 添加すること、および、分散工程で添加する蒸留水を 491.5 g に変更すること以外は、実施例 5 と同様の方法で水性分散体を得た。

【0080】

実施例 13

ポリエステル樹脂を P-7 (酸価 4.5 mg KOH/g) に変更すること、トリエチルアミンを 22.7 g (0.22 モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して 1.4 倍の当量比) 添加すること、および、分散工程で添加する蒸留水を 477.3 g に変更すること以外は、実施例 5 と同様の方法で水性分散体を得た。

【0081】

比較例 1

実施例 2 と同様の操作を、トリエチルアミンを添加せずに行ったところ、蒸留水添加中にポリエステル樹脂が攪拌羽に絡まり、水性分散体が得られなかった。

【0082】

比較例 2

トリエチルアミンの量を 4.7 g (0.05 モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して 3 倍の当量比) に変更すること、および、分散工程で添加する蒸留水を 495.3 g に変更する以外は、実施例 5 と同様の方法で行ったが、塩基性化合物の量が少なかったために、得られた水性分散体の体積平均粒径が 400 nm となり、1 週間ほど放置すると沈殿が生じ、貯蔵安定性の良好な水性分散体が得られなかった。

【0083】

比較例 3

トリエチルアミンの量を 62.0 g (0.61 モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して 40 倍の当量比) に変更すること、および、分散工程で添加する蒸留水を 438.0 g に変更する以外は、実施例 5 と同様の方法で行ったが、塩基性化合物の量が式 (1) の $(-5 \times C + 50)$ で規定する量よりも多かったために、トリエチルアミン臭で作業環境が非常に悪くなったばかりか、脱溶剤の際に、ポリエステルが凝集して脱溶剤ができなかった。

【0084】

比較例 4

3 L のポリエチレン製容器にポリエステル樹脂 P-1 を 400 g と MEK を 600 g 投入し、約 60℃ の温水で容器を加熱しながら、攪拌機 (東京理化学株式会社製、MAZELA 1000) を用いて攪拌することにより、完全にポリエステル樹脂を MEK に溶解させ、固形分濃度 40 質量% のポリエステル樹脂溶液を得た。

次いで、ジャケット付きガラス容器 (内容量 2 L) に上記ポリエステル樹脂溶液 500 g を仕込み、ジャケットに冷水を通して系内温度を約 15℃ に保ち、攪拌機 (東京理化学株式会社製、MAZELA 1000) で攪拌した (回転速度 600 rpm)。次いで、攪拌しながら、塩基性化合物としてトリエチルアミン 2

3. 3 g (0.23 モル、ポリエステル総カルボキシル基量に対して15倍の当量比)、界面活性剤としてナロアクティーンN160 (三洋化成株式会社製) を15 g 添加し、続いて100 g/min の速度で約15℃の蒸留水485 g を添加した。添加終了後の水性分散体の温度は約15℃であり、約15℃を保ちながら30分間攪拌した。

得られた水性分散体を800 g と蒸留水52.3 g を2 L フラスコ入れ、内温が50℃以下になるように調整しながら減圧で脱溶剤を行った。脱溶剤は留去量が約360 g になったところで終了し、室温まで冷却後、300 メッシュのステンレス製フィルターで濾過した。次いで、この水性分散体の固形分濃度を測定した後、界面活性剤とポリエステル樹脂の合計の固形分濃度が30質量%になるように蒸留水を添加して、水性分散体を得た。しかしながら、水性分散体中に乳化剤が含まれているために耐熱水性が悪いものになった。

【0085】

比較例 5

ポリエステル樹脂をP-8 (酸価1.0 mg KOH/g) に変更すること、トリエチルアミンを5.4 g (0.05 モル、ポリエステル総カルボキシル基量に対して15倍の当量比) 添加すること、および、分散工程で添加する蒸留水を494.6 g に変更すること以外は、すべて実施例5と同様の操作を行ったが、酸価が1.0 mg KOH/g と小さいために、ポリエステル樹脂が攪拌羽に絡まり、長時間攪拌し続けると完全に樹脂と溶液が分離して水性分散体を得られなかった。

【0086】

比較例 6

ポリエステル樹脂をP-9 (酸価12.1 mg KOH/g) に変更すること、トリエチルアミンを8.7 g (0.09 モル、ポリエステル総カルボキシル基量に対して2倍の当量比) 添加すること、および、分散工程で添加する蒸留水を491.3 g に変更すること以外は、すべて実施例5と同様の操作を行って水性分散体を得た。しかしながら、用いる樹脂の数平均分子量が低いために密着性が悪いものになった。

【0087】

比較例 7

ポリエステル樹脂を P-10 (酸価 40.5 mg KOH/g) に変更し、トリエチルアミンを 14.6 g (0.14 モル、ポリエステルの総カルボキシル基量に対して 1 倍の当量比) 添加すること、および、分散工程で添加する蒸留水を 485.4 g に変更すること以外は、すべて実施例 5 と同様の操作を行って水性分散体を得た。しかしながら、用いる樹脂の数平均分子量が非常に低いために密着性、耐熱水性、耐溶剤性が悪いものになった。

【0088】

表 2 には、実施例および比較例で用いた塩基性化合物のポリエステルのカルボキシル基の総モル量に対する当量比、式 (1) の左辺、右辺の値、ポリエステル樹脂の酸価、有機溶剤の含有率および得られた水性分散体の体積平均粒径、水性分散体の貯蔵安定性、樹脂被膜の密着性、耐熱水性、耐溶剤性について調べた結果を示した。また、有機溶剤の含有率は脱溶剤を行わなかったものについては、分散時の仕込み量から算出し、脱溶剤を行ったものについては、ガスクロマトグラフでの測定結果を含有率とした。

【0089】

【表2】

| | 塩基性化合物の 当量比・ | ポリエステル の酸価 mgKOH/g | 式(1)の 左辺の 値 | 式(1)の 右辺の値 | 水性分散体中の 有機溶剤 | 水性分散体の | | 樹脂被覆の | | |
|-------|-----------------|--------------------------|-------------------|---------------|-----------------|------------|-------------|-------|------|------|
| | | | | | | 体積平均粒径(nm) | 貯蔵安定性 | 密着性 | 耐熱水性 | 耐溶剤性 |
| 実施例1 | 15 | 4.3 | 5.6 | 28.5 | 25 | 140 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例2 | 15 | 4.3 | 5.6 | 28.5 | 30 | 102 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例3 | 15 | 4.3 | 5.6 | 28.5 | 30 | 94 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例4 | 15 | 4.3 | 5.6 | 28.5 | 検出されず | 140 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例5 | 15 | 4.3 | 5.6 | 28.5 | 検出されず | 102 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例6 | 15 | 4.3 | 5.6 | 28.5 | 1 | 94 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例7 | 15 | 4.3 | 5.6 | 28.5 | 検出されず | 110 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例8 | 15 | 4.0 | 6.0 | 30.0 | 検出されず | 98 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例9 | 12 | 5.3 | 4.2 | 23.5 | 検出されず | 85 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例10 | 25 | 2.5 | 8.1 | 37.5 | 検出されず | 150 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例11 | 15 | 4.0 | 6.0 | 30.0 | 検出されず | 105 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例12 | 3 | 7.9 | 0.6 | 10.5 | 検出されず | 60 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 実施例13 | 14 | 4.5 | 5.3 | 27.5 | 検出されず | 98 | 変化なし | ○ | ○ | ○ |
| 比較例1 | 0 | 4.3 | 5.6 | 28.5 | 検出されず | - | 1週間樹脂が沈殿した。 | - | - | - |
| 比較例2 | 3 | 4.3 | 5.6 | 28.5 | - | - | - | - | - | - |
| 比較例3 | 40 | 4.3 | 5.6 | 28.5 | 検出されず | 150 | 変化なし | ○ | x | ○ |
| 比較例4 | 15 | 4.3 | 5.6 | 28.5 | - | - | - | - | - | - |
| 比較例5 | 15 | 1.0 | - | - | 検出されず | - | - | x | ○ | ○ |
| 比較例6 | 2 | 12.1 | - | - | 検出されず | 78 | 変化なし | x | x | x |
| 比較例7 | 1 | 40.5 | - | - | 検出されず | 58 | 変化なし | x | x | x |

*ポリエステルのカルボキシル基の総モル量に対する値

【0090】

以上の実施例および比較例から、本発明のポリエステル樹脂水性分散体は、貯

蔵安定性に優れること、またこれより形成される樹脂被膜は基材への密着性、耐熱水性、耐溶剤性に優れることがわかる。また、分散工程において、式(1)の範囲で塩基性化合物を含有させておくことで、はじめて、乳化剤なしで、貯蔵安定性に優れる低酸価高分子量ポリエステル樹脂脂水性分散体を得られることがわかる。

$$-1.375 \times C + 11.5 \leq D \leq -5 \times C + 50 \quad \text{式(1)}$$

【0091】

また、ポリエステル樹脂の酸価、分子量が本発明の範囲を外れると、ポリエステル樹脂水性分散体を得られないか、また、得られたとしても、貯蔵安定性や密着性、耐熱水性、耐溶剤性に劣ったものとなる。

【0092】

【発明の効果】

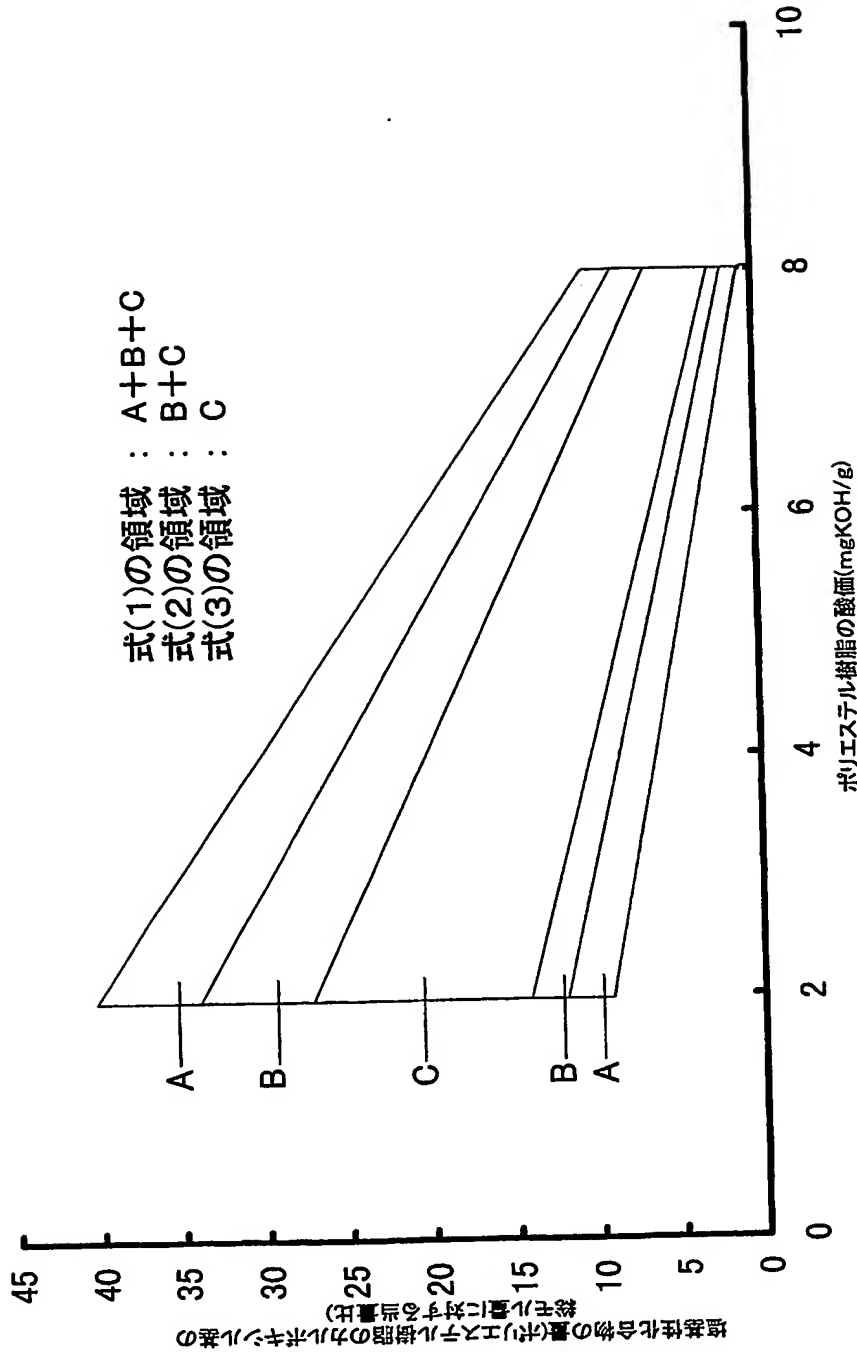
本発明のポリエステル樹脂水性分散体は、乳化剤を含まずに、基材への密着性、耐熱水性、耐溶剤性に優れる樹脂被膜を形成することができるので、塗料、コーティング剤、接着剤として単独であるいは他成分を混合してバインダー成分として好適に使用でき、PETフィルム、ポリオレフィンフィルム、蒸着フィルム等、各種フィルムのアンカーコート剤や接着性付与剤（易接着）、アルミ板、鋼板およびメッキ鋼板等、各種金属板のアンカーコート剤や接着性付与剤（易接着）、プレコートメタル塗料、紙塗工剤、繊維処理剤、紙、金属板、樹脂シート等の基材を貼り合わせるための接着剤、インキのバインダー等の用途に用いて、それらの性能を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】分散工程におけるポリエステル樹脂の酸価と、必要な塩基性化合物の、ポリエステル樹脂のカルボキシル基の総モル量に対する当量比の関係を示す図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 貯蔵安定性に優れ、各種基材に塗布され密着性、耐熱水性、耐溶剤性に優れる樹脂被膜を形成することができるポリエステル樹脂水性分散体およびその製造方法を提供することにある。

【解決手段】 酸価が 2 mg KOH/g 以上、 8 mg KOH/g 未満であるポリエステル樹脂と塩基性化合物が含有された水性分散体であって、界面活性剤を実質的に含有せず、前記ポリエステル樹脂の体積平均粒径が 300 nm 以下であることを特徴とするポリエステル樹脂水性分散体。また、これを転相乳化で製造するにあたり、ポリエステル樹脂の酸価 C (mg KOH/g) と塩基性化合物のポリエステル樹脂のカルボキシル基の総モル量に対する当量比 D とを式 (1) を満たす範囲で用いる方法。

$$-1.375 \times C + 11.5 \leq D \leq -5 \times C + 50 \quad (1)$$

【選択図】 図 1

特願 2002-307159

出願人履歴情報

識別番号

[000004503]

1. 変更年月日

1990年 8月 7日

[変更理由]

新規登録

住 所

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

氏 名

ユニチカ株式会社